

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-27884

(43) 公開日 平成7年(1995)1月31日

技術表示箇所

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 2 1 C 3/20  
C 2 2 C 14/00  
16/00  
C 2 2 F 1/18  
識別記号 GDL A  
片内整理番号 9216-2G  
Z  
E  
9216-2G  
F I  
G 2 1 C 3/06  
GDL J  
審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-197772

(22) 出願日 平成5年(1993)7月14日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 奥田 隆成

兵庫県加古川市尾上町池田字池田開拓2222

-1 株式会社神戸製鋼所加古川研究地区  
内

(72) 発明者 金原 光男

兵庫県加古川市尾上町池田字池田開拓2222

-1 株式会社神戸製鋼所加古川研究地区  
内

(74) 代理人 弁理士 安田 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた原子炉燃料被覆管及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐食性に優れ、引いては長寿命の燃料被覆管およびその好適な製造方法を提供する。

【構成】 本発明の原子炉燃料被覆管は、ジルコニウム基合金により形成された内層の外周面に前記ジルコニウム基合金よりも耐食性に優れた耐食金属により形成された外層が被覆されている。耐食金属としては、Ti又はチタン基合金が好適である。本発明の被覆管の製造方法は、ジルコニウム基合金により形成された内層素材にTi又は前記ジルコニウム基合金よりも耐食性に優れたチタン基合金により形成された外層素材が外装された複合素材を500～850℃の温度範囲で、5%以上の加工率で熱間加工する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウム基合金により形成された内層の外周面に前記ジルコニウム基合金よりも耐食性に優れた耐食金属により形成された外層が被覆されてなることを特徴とする耐食性に優れた原子炉燃料被覆管。

【請求項2】 耐食金属はTi又はチタン基合金である請求項1に記載した耐食性に優れた原子炉燃料被覆管。

【請求項3】 チタン基合金はAlを20wt%以下含有するTi-Al合金である請求項2に記載した耐食性に優れた原子炉燃料被覆管。

【請求項4】 チタン基合金はNbを20wt%以下含有するTi-Nb合金である請求項2に記載した耐食性に優れた原子炉燃料被覆管。

【請求項5】 ジルコニウム基合金により形成された内層素材にTi又は前記ジルコニウム基合金よりも耐食性に優れたチタン基合金により形成された外層素材が外装された複合素材を500～850℃の温度範囲で、5%以上の加工率で熱間加工することを特徴とする耐食性に優れた原子炉燃料被覆管の製造方法。

【請求項6】 チタン基合金はAl含有量が20wt%以下のTi-Al合金である請求項5に記載した耐食性に優れた原子炉燃料被覆管の製造方法。

【請求項7】 チタン基合金はNb含有量が20wt%以下のTi-Nb合金である請求項5に記載した耐食性に優れた原子炉燃料被覆管の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、核分裂原子炉の炉心に使用される核燃料の被覆管に係わり、特に耐食性を改善したものに關する。

## 【0002】

【従来の技術】 原子炉（軽水炉）の燃料被覆管は、中性子吸収断面積が小さく、高温・高圧下での純水あるいは水蒸気との反応が少なく、かつ適切な強度および延性を有するジルコニウム基合金により形成されている。これまで、被覆管の材料として、ジルコニウムに若干の元素（Fe、Cr、Ni、Nb等）を添加して耐食性を改善したジルカロイと呼ばれるジルコニウム基合金が使用されてきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、燃料の経済性向上の要求に伴い、燃料の高燃焼度化が要求されるようになってきている。このため、従来から使用されてきたジルコニウム基合金被覆管では、高燃焼度下において冷却水と反応し、ノジュラー腐食と呼ばれる斑点状の局部腐食が生じたり、長期間の使用に際して、一様腐食と呼ばれる均一な酸化皮膜による腐食が生じることが明らかになり、耐食性の不足による健全性、寿命に問題がある。

【0004】 本発明はかかる問題に鑑みなされたものであり、耐食性に優れ、引いては長寿命の燃料被覆管およびその好適な製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の原子炉燃料被覆管は、ジルコニウム基合金により形成された内層の外周面に前記ジルコニウム基合金よりも耐食性に優れた耐食金属により形成された外層が被覆されている。耐食金属としては、Ti又はチタン基合金が好適である。尚、外層の被覆方法としては、下記の本発明方法による内層素材と外層素材との接合によるものに限らず、蒸着、メッキ等によってもよい。

【0006】 本発明の被覆管の製造方法は、ジルコニウム基合金により形成された内層素材にTi又は前記ジルコニウム基合金よりも耐食性に優れたチタン基合金により形成された外層素材が外装された複合素材を500～850℃の温度範囲で、5%以上の加工率で熱間加工する。尚、加工方法としては、押出、圧延、引き抜き、鍛造のいずれの方法でもよい。

【0007】 前記チタン基合金としては、Alを20wt%以下あるいはNbを20wt%以下含有したTi-Al合金もしくはTi-Nb合金が好適である。

## 【0008】

【作用】 ジルコニウム基合金により形成された内層の外周面に耐食性に優れた外層が被覆されているので、ジルコニウム基合金が有する中性子吸収特性や機械的特性を損なうことなく、外層により耐食性を向上させることができる。外層を形成する耐食金属としてはTi又はチタン基合金が好適である。耐食性に優れ、比強度が高く、かつ後述のように、ジルコニウム・チタン拡散層を介して外層・内層が強固に接合するからである。チタン基合金としては、Alを20wt%以下あるいはNbを20wt%以下含有したTi-Al合金もしくはTi-Nb合金が好適である。かかる含有範囲においては、耐食性が純Tiと同等あるいはそれ以上であり、かつ加工性も比較的良好だからである。

【0009】 ジルコニウム基合金からなる内層素材にTi又はチタン基合金からなる外層素材を外装した複合素材を500～850℃の温度範囲で、5%以上の加工率で熱間加工することにより、両素材の境界に10μm以下のジルコニウム・チタン拡散層（ジルコニウム・チタン固溶体層）が形成され、これを介して両素材が容易に接合し、接合後の内層素材である内層に、接合後の外層素材である外層が被覆された被覆管を容易に得ることができる。加工温度を500～850℃に規定したのは、500℃未満では加工時の拡散が不十分となり、良好な接合が得難くなるからである。一方、850℃を越えるとβ相変態のため拡散速度が著しく大きくなり、ジルコニウム・チタン拡散層の層厚が大きくなり、外層のチタン基合金部分が縮小して耐食性が劣化する。また、接合強度も低下するようになるからである。加工率は、5%未満では接合が不十分となり、接合界面に一部空隙が生

じるようになる。尚、内層外周面への外層の被覆方法として、例えば蒸着を適用した場合に比して、本発明方法によれば、外層を厚く形成することが容易で、また生産性に優れるという利点がある。

#### 【0010】

【実施例】本発明の原子炉燃料被覆管は、ジルコニウム基合金からなる内層の外周面に前記ジルコニウム基合金よりも耐食性に優れた耐食金属からなる外層が被覆形成されたものであり、前記ジルコニウム基合金としては、ジルカロイ-2、ジルカロイ-4等の従来から使用されてきた各種の核燃料集合体構造用ジルコニウム基合金を使用することができる。一方、前記耐食金属としてはTi又はチタン基合金、特にAl:20wt%以下、Nb:20wt%以下を含有するTi-Al合金、Ti-Nb合金が好適である。

【0011】先ず、前記Ti-Al合金、Ti-Nb合金の高温水蒸気に対する耐腐食性について説明する。表1の組成を有するTi、チタン基合金を溶解し、鑄造して得られたインゴットを熱間圧延（加工率：1パス当たり20%、加工温度600～800℃）した後、冷間圧

延により仕上げ加工して板試料（板厚2mm）を製作した。また、比較のため、下記組成のジルカロイ-2（以下、「Zr-2」と表示する。）の板試料も同様に製作した。

【0012】尚、Al、Nbとも10wt%までの含有量では、鑄造性、加工性が共に良好であり、20wt%程度（試料No. A11、B6）では鑄造性に問題がなかったものの、熱間加工がやや困難になり、30wt%程度（試料No. A12、B7）では鑄造性は良好であったが、変形抵抗が著しく大きくなり、熱間加工時に割れが多発するようになった。これより、30wt%以上では加工上やや問題があることが分かるが、適宜の軟化熱処理を施しながら熱間加工を行うことにより、適用可能である。

#### ・Zr-2組成

Sn:1.20～1.70%、Fe:0.07～0.20%、N  
i:0.03～0.08%、Cr:0.05～0.15%、残部：Zr

#### 【0013】

【表1】

試料 No.	化学組成 (wt%)	
	Al	O
A 0	—	0.1
A 1	0.01	0.1
A 2	0.05	0.1
A 3	0.11	0.1
A 4	0.25	0.1
A 5	0.75	0.1
A 6	1.03	0.1
A 7	1.97	0.1
A 8	2.98	0.1
A 9	5.10	0.1
A 10	9.95	0.1
A 11	20.7	0.1
A 12	31.2	0.1

試料 No.	化学組成 (wt%)	
	Nb	O
B 1	0.78	0.11
B 2	1.30	0.11
B 3	3.33	0.10
B 4	5.41	0.12
B 5	10.12	0.11
B 6	20.83	0.13
B 7	29.55	0.12

(注) 残部：Ti

【0014】前記Zr-2および試料No. A0～A12の試料板から腐食試験片を採取し、試験温度400℃、圧力105kg/cm<sup>2</sup>で高温水蒸気中腐食試験を実施し、試験後の腐食増量から一様腐食特性を評価した。その結果の一部を図1に示す。図1よりZr-2に比して純Ti（試料No. A0）及び他のTi-Al合金は初期腐食量が小さく、耐腐食性に優れることが分かる。特に、Alを0.05～10wt%含有するもの（試料No. A2～A

10）では初期腐食の改善のみならず、腐食速度も改善されており、約700時間以上では腐食量が増加しない傾向が見られ、耐食性の向上が著しい。

【0015】一方、Zr-2および試料No. A0、B1～B5については、試料板から腐食試験片を採取し、試験温度500℃、圧力105kg/cm<sup>2</sup>で高温水蒸気中腐食試験を実施し、24hr試験後の腐食増量から水蒸気腐食特性を評価した。その結果を図2に示す。図2は各試

料のNb含有量を基準として整理したものであり、Zr-2の腐食量は、 $43\text{ mg/dm}^2$ であった。図2よりZr-2に比して純Ti（試料No. A0）及び他のTi-Nb合金は耐腐食性に優れ、特にNbを3～6wt%含有するもの（試料No. B3, B4）では耐食性の向上が著しい。

【0016】次に、本発明の被覆管の具体的な製造方法および製造された被覆管の耐食性について説明する。ジルカロー-2からなる内層素材（内径45mm×外径55mm×長さ200mm）に純Ti及びTi-1wt%A1合金からなる外層素材（内径55mm×外径60mm×長さ200mm）を嵌合し、嵌合体における両素材の隙間を真空脱気した後、両端面に露出した嵌合境界部を電子ビーム溶接により溶接して複合素材を製作した。この複合素材を光輝炉に装入し、アルゴン雰囲気中で500～850℃の範囲で10分間焼鈍を行い、同温度範囲で熱間押出により両素材を接合一体化すると共に、減面加工した。このときの加工率は断面減少率で5～90%とした。

【0017】純Ti外層が複合化された被覆管の接合界面近傍のミクロ組織を図3に示す。この被覆管は600℃に加熱後、同温度で20%の押出加工を実施して製作したものである。同図において、上側部1は外層（Ti層）であり、下側部2は内層（ジルカロー-2層）である。両層の境界部には約5μmのジルコニウム・チタン拡散層が管軸方向に沿って略均一な厚さで形成されており、外層・内層間には隙間や空孔は観察されず、健全な状態で接合されている。

【0018】前記Ti-1wt%A1合金外層を備えた被覆管（発明管1）、Ti外層を備えた被覆管（発明管2）、およびジルカロー-2のみからなる被覆管（従来管）を用いて、試験温度400℃、圧力105kg/cm<sup>2</sup>で

1080時間（h）まで高温水蒸気中腐食試験を実施した。その結果を図4に示す。図4より従来管に比べて、純Ti外層を複合化した本発明管2は著しく腐食増量が小さく、更にTiにA1を1%添加した本発明管1は極めて一様腐食特性に優れていることが分かる。

【0019】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の原子炉燃料被覆管は、ジルコニウム基合金により形成された内層の外周面に前記ジルコニウム基合金よりも耐食性に優れた耐食金属により形成された外層が被覆されているので、従来のジルコニウム基合金のみからなる被覆管に比べて、耐食性に優れており、被覆管の延命を図ることができる。特に、耐食金属として、Ti又はチタン基合金を用いることにより、長寿命化を図ることができる。また、本発明の被覆管の製造方法によれば、外層素材、内層素材の境界にジルコニウム・チタン拡散層（ジルコニウム・チタン固溶体層）の薄層が形成され、これを介して両素材が容易に接合し、外層と内層とが冶金的に接合した被覆管を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

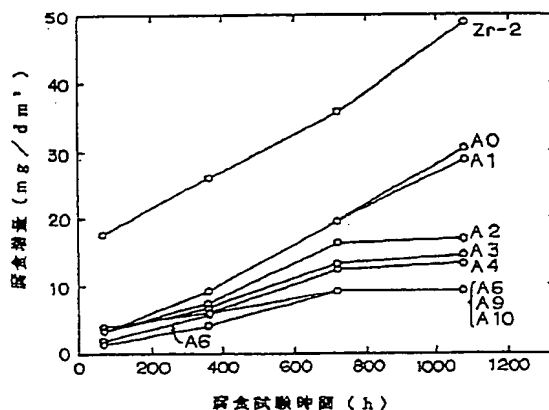
【図1】Ti-A1合金等の400℃水蒸気腐食試験における試験時間と腐食増量との関係を示すグラフである。

【図2】Ti-Nb合金等の500℃水蒸気腐食試験におけるNb含有量と腐食増量との関係を示すグラフである。

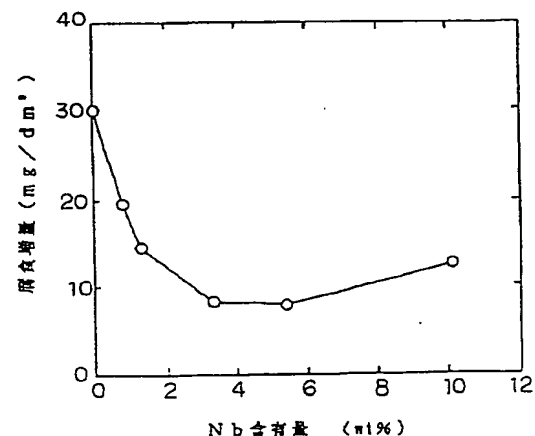
【図3】実施例の被覆管の外層と内層との境界部における金属組織写真である。

【図4】実施例、従来例の被覆管の400℃水蒸気腐食試験における試験時間と腐食増量との関係を示すグラフである。

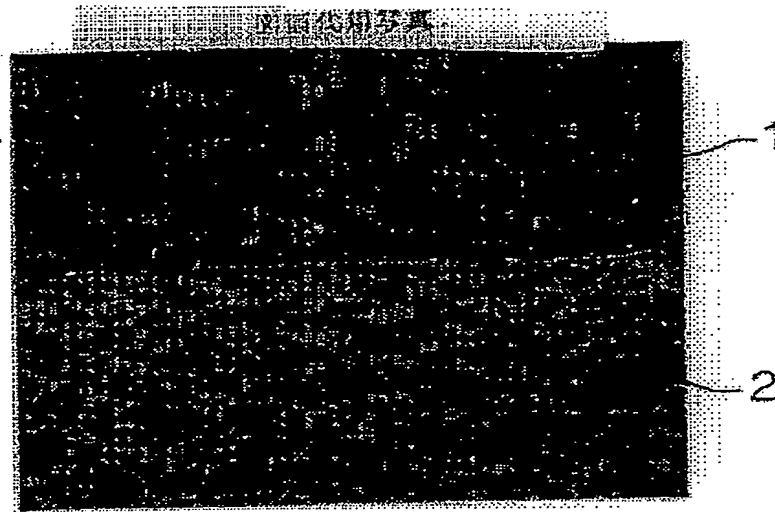
【図1】



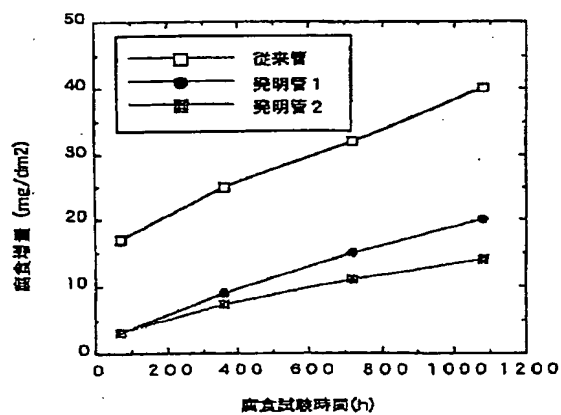
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 2 1 C 3/06

識別記号

G D L

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 安部 勝洋

兵庫県加古川市尾上町池田字池田開拓2222  
- 1 株式会社神戸製鋼所加古川研究地区  
内

(72) 発明者 西村 孝

兵庫県加古川市尾上町池田字池田開拓2222  
- 1 株式会社神戸製鋼所加古川研究地区  
内